

120:113079x Hot-dip galvanized steel strips having high blistering resistance. Kimura, Shigeo; Kuwagata, Masayoshi (Kawasaki Steel Co.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,295,483 [93,295,483] (Cl. C22C38/00), 09 Nov. 1993, Appl. 92/104,290, 23 Apr. 1992; 3 pp. The strips comprise steel substrates contg. C 0.001-0.005, Mn \leq 0.2, Ti 0.02-0.08, Al \leq 0.08, N 0.001-0.008, Si \leq 0.1, P \leq 0.04, and S \leq 0.04% and Zn coating layers formed by continuous hot-dip coating line. Surface appearance and mech. properties of the strips coated with thick layers are improved.

120:113080r Manufacture of electrically insulating alumina-coated stainless steel substrates. Ono, Naoto; Oikawa, Jusuke; Takahashi, Tsunetoshi (Nippon Steel Corp.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,295,518 [93,295,518] (Cl. C23C14/08), 09 Nov. 1993, Appl. 92/122,898, 17 Apr. 1992; 18 pp. Stainless steel substrates are dry-coated with Al_2O_3 and then heat treated at $T \geq 600^\circ$ in a nonoxidizing atm. for decreased no. of pinholes in the film.

120:113081s Manufacture of galvanized steel sheets with zinc coating containing dispersed ceramic particles. Narise, Tooru (Sumitomo Metal Ind.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,311,389 [93,311,389] (Cl. C23C4/12), 22 Nov. 1993, Appl. 92/146,453, 13 May 1992; 6 pp. While the Zn layer on steel is still in a molten state, composite Zn-ceramic particles (av. particle size $\leq 1 \mu m$) are thermally sprayed on the molten Zn to disperse ceramic particles in the coating.

120:113082t Chromating of electrogalvanized steel sheets. Takao, Kenji; Kawasaki, Chikako; Pponjo, Tooru; Yamato, Koji (Kawasaki Steel Co.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,302,178 [93,302,178] (Cl. C23C28/00), 16 Nov. 1993, Appl. 92/131,322, 27 Apr. 1992; 4 pp. Electrogalvanized steel sheets are chromated at 40-150 mg/m² Cr with a surface finish having 10^2 - 10^4 μm^2 projections 50-500 nm high. The chromated steel sheets have stable color and are used for household appliances.

120:113083u Solutions for displacement coating of galvanized steel sheets. Yoshitake, Noriaki; Murasawa, Yoshuki; Tsuda, Shotaro (Nippon Packaging Kk.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,302,179 [93,302,179] (Cl. C23C28/02), 16 Nov. 1993, Appl. 92/131,992, 24 Apr. 1992; 9 pp. The solns. pH 1-4.5, contain ions of Ni, Fe, and/or Co 0.1-40, PO₄³⁻ 1-100, SO₄²⁻ 1-250, org. acid 1-250, and compds. of Te, Sb, Sn, and/or Pb 0.001-20 g/L. The solns. addnl. contain HF and H₂SiF₆. The org. acid is selected from glycolic acid, lactic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, gluconic acid, and ascorbic acid. Galvanized steel sheets treated with the solns. show improved painting ability.

120:113084v Plating of galvanized steel sheets. Kato, Hirofumi; Kondo, Takaaki (Nippon Kokan Kk.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,295,588 [93,295,588] (Cl. C25D3/32), 09 Nov. 1993, Appl. 92/104,619, 23 Apr. 1992; 7 pp. In-tin-ning of steel in an phenolsulfonic acid-based bath by using an insol. anode, the total amt. of halide ions (Cl⁻, Br⁻, and I⁻) in the bath is controlled for 4-50 ppm to improve the bath service life.

120:113085w Manufacture of galvanized and chromated steel plate with excellent corrosion resistance and paintability. Furuya, Takaaki; Okumura, Kazuo; Tanigawa, Masaki (Kobe Steel Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,295,593 [93,295,593] (Cl. C25D11/38), 09 Nov. 1993, Appl. 92/106,316, 24 Apr. 1992; 7 pp. A galvanized steel plate is chromated in a bath contg. 5-150 g CrO₃/L, 1-200 g/L of colloidal silica of particle size 1-6 μm (acid) and sulfate ions at concn. such that the (SO₄²⁻/CrO₃) wt. ratio is 0.0005-0.04.

120:113086x Apparatus for thermochemical treatment of steel and cast iron parts in gas atmospheres, especially treatment involving nitriding. Szelc, Janusz; Janczur, Czeslaw; Rog, Stanislaw; Stolarski, Boleslaw; Citkowicz, Jurkiewicz; Antoni, Jarmal; Tadeusz, Minecki; Jan, Politechnika Krakowska; Lubuskie Zaklady Termotechniczne; Eltermat) Pol. PL 159,142 (Cl. C23C8/00), 30 Nov. 1992, Appl. 279,308, 04 May 1989; 14 pp. The app. consists of a furnace, a cooling unit contg. retorts, a unit for feeding of gaseous and liq. reagents connected to retort covers, a unit for the exiting gas contg. a vapor condenser, an absorbing hydrostatic stabilizer, a controlling-measuring app., and a gas-emission unit. Elastic conductors for gaseous and liq. reagents are connected to feeding heads consisting of an injector for liq. agents and a concentrically situated inner mixing channel surrounded by an annular chamber for gaseous reagents. The app. is suitable for complex surface treatment, e.g., multilayer carburization-oxidation-nitriding-sulfurization of steel and cast iron parts.

120:113087y Manufacture of steel sheets with good formability. Yamamoto, Fumio (Sumitomo Metal Ind.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,214,447 [93,214,447] (Cl. C21D9/48), 24 Aug. 1993, Appl. 92/17,900, 03 Feb. 1992; 7 pp. Cold rolled steel strips contg. 0.02-0.07% C are decarburized to C content (at 700 $^\circ$) \leq 0.025% by soaking for 2-5 h at 600-700 $^\circ$ in an open-coil annealing furnace, and then soaked 3-15 h at 700-750 $^\circ$ to control the C content to 5-10 ppm. The sheets with uniform grain size are useful for deep drawing.

120:113088z Manufacture of corrosion-resistant high-strength tough steel profiles. Speidel, Markus O.; Uggowitzer, Peter; Thiem, Jochen C. (Biennaform-Walzprofil A.G.) Patentschrift (Switz.) CH 682,492 (Cl. C23C8/24), 30 Sep. 1993, Appl. 90/2,946, 10 Sep. 1990; 4 pp. Austenitic stainless steel wire rods are nitrided in a N₂ or N₂H₄ atm. at 800-1300 $^\circ$ and subjected to cold working. The procedure is esp. suitable for manuf. of high-strength tough ski edgings. Typically, stainless steel wire rods 5 mm diam. are nitrided 24 h in N₂ at 110 kPa and 1200 $^\circ$, cooled, cold worked, annealed 1-5 min at 1150-1200 $^\circ$, water quenched, and cold worked 50%. The product has a yield strength of 1400-1600 MPa.

120:113089a Surface treatment of tuyere nozzles of blast furnace by cementation with refractory alloy. Wang, Zixin; Yu Yuhuan; Sun, Tiecheng (Huatong Applied Technology Research Institute) Faming Zhuanyi Shengqing Gongkai Shuomingshu Cl. 1,075,339 (Cl. C23C10/56), 18 Aug. 1993, Appl. 92,106,047, 14 Fe 1992; 8 pp. The surface treatment comprises immersing a tuyere in an aq. soln. contg. 70-80% HCl, rinsing with H₂O, immersing in soln. contg. promoters at 10-30 $^\circ$ for 16-24 h, selective masking, cementation at 300-900 $^\circ$ for 6-24 h, and coating with CCl₄ standing in air for 10-15 days for addnl. cementation with C. The promoter is an aq. soln. contg. 45-55% soln. A, 25-35% soln. B, and an edible carbohydrate balance; soln. A contains Na₂CrO₄ 5-8 (NH₄)₂MoO₄ 5-8, Ni(NO₃)₂ 5-8%, and soln. B contains 10-15% MgCl₂ and 20-30% TiCl₄. The cementation bath is a powd. mixt. c powder A 40-48, powder B 40-48, Ni-Mo-Nd-Fe alloy 3%, and synthetic amine balance; powder A contains 8-10% Al₂O₃, 0.5% Co-Ni-Al alloy, and Al-Mg alloy balance, and powder B contains 1-2% Ti-Cr-Al alloy, 2-3% Mn-Ba-Si alloy, and Fe oxide balance. The masking mixt. contains 40-50% graphite powder, and 50-60% carbohydrates. The cementation layer has a thickness 2000-7000 μm and Rockwell A hardness up to 84.8.

120:113090u Plasma carburization of steel. Kimura, Toshimitsu; Namiki, Kunio (Daido Steel Co Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,279,836 [93,279,836] (Cl. C23C8/38), 26 Oct. 1993, Appl. 92/76,878, 31 Mar. 1992; 6 pp. The title process comprises: (1) plasma carburizing the surface of steel at 850-1050 $^\circ$; (2) diffusion treating the steel at 950-1100 $^\circ$ and 10⁻¹-10⁻³ torr or at 950-1100 $^\circ$ and 0.1-10 torr of Ar, H, or N to diffuse C into the steel and refining crystal grains to $\leq 2 \mu m$; (3) decreasing steel surface temp. to $\leq A_1$ and holding for ≥ 30 min; and (4) heating to the steel surface temp. $\geq A_1$. A thick carbide layer is prep. in a relatively short time.

120:113091v Carburizing and nitriding of steel parts. Yi Wenzhi; Chen, Ronghe; Zeng, Xuejian (Chinese People's Liberation Army No. 54425 Unit of Pla) Faming Zhuanyi Shengqing Gongkai Shuomingshu CN 1,072,966 (Cl. C23C8/30), 09 Jun. 1993, Appl. 91,106,863, 03 Dec. 1991; 5 pp. The process comprises: carburizing steel part at 900-950 $^\circ$, nitriding while cooling to 500-600 $^\circ$ and held for 2-20 h, rapidly reheating to 800-900 $^\circ$ and held for 0.5 h, and oil quenching. Preferably, the nitridation is began from 820 $^\circ$ during the cooling process. The process is of high efficiency.

120:113092w Aluminizing of stainless steel strip in furnace with decreased oxidation. Kim, Yong-wu; Patil, Ram S. (Inland Steel Co.) Can. Pat. Appl. CA 2,071,189 (Cl. C23C2/12), 22 Aug. 1993, US Appl. 839,909, 21 Fe 1992; 18 pp. The stainless steel strip is preheated in a furnace zone with a controlled low dew point to prevent formation of Cr oxide films, and then is hot-dip aluminized in molten Al or Al-alloy bath. The process is suitable for uniform aluminizing and coverage without a precoating treatment to wetting by the molten bath. The heating-zone atm. typically contains dry N₂ and 25-50 vol. % H₂ with no H₂O vapor or O₂ impurities. The Al-alloy melt for hot-dip aluminizing optionally contains 10 wt. % Si. The process can be applied for steels contg. $>1\%$ Cr.

120:113093x Manufacture of hot-dip galvanized steel sheet with diffusion alloying. Nakamura, Fumiaki; Taira, Taketoshi; Fujii, Shiro (Nippon Steel Corp.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,306,451 [93,306,451] (Cl. C23C2/28), 19 Nov. 1993, Appl. 92/111,275, 30 Apr. 1992; 5 pp. After continuous hot-dip galvanization, the steel sheets are cooled to $\leq 350^\circ$ and then reheated to 450-600 $^\circ$ for diffusion alloying at an increased rate.

120:113094y Coating for weld surfacing electrodes. Marzei Stefan; Birchiu, Horia (Institutul de Sudura si Incercare Materialelor, Timisoara) Rom. RO 100,766 (Cl. B23K35/22), 22 Aug. 1991, Appl. 132,987, 11 Apr. 1988; 2 pp. To increase abrasion wear resistance for overlaying coatings, the weld surfacing electrode has an alk. coating of rutile 4-6, Al₂O₃ 1-1.5, CMC 0.5-1, Na silicat 14-17, ferrochromium 14-18, W 9-12, ferromolybdenum 2-8, Ni 1, Fe 0.5-3, graphite 2.5-5%, and balance marble and fluorspar; typical electrode consists of a conventional S 12 MoCr 170 wire and the coating consisting of marble 20, fluorspar 18, rutile 6, alumina, ferrochromium 15, W 10, ferromolybdenum 8, Ni 2, Fe 1, graphite, and CMC 1%.

120:113095z Clad copper-microalloyed steel sheets with good surface finish. Koyama, Kazuo (Nippon Steel Corp.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,148,586 [93,148,586] (Cl. C23C38/00), 15 Ju 1993, Appl. 91/334,515, 25 Nov. 1991; 8 pp. The sheets consist of surface steel layers contg. C 0.0010-0.100, Mn 0.1-2.0, Cu 0.8-2.0, Ni \leq Ni/Cu 0.6-1.0, sol. Al 0.005-0.07, Si \leq 1.5 and/or P \leq 0.1, optionally Ti 0.01-0.1 and/or Nb 0.01-0.1%, and inner steel layer contg. C 0.0010-0.100, Mn 0.1-2.0, Cu 0.8-2.0, sol. Al 0.005-0.007, \leq 1.5 and/or P \leq 0.1, and optionally Ti 0.01-0.1 and/or Nb 0.01-0.1. Both of the surface steel layers and the inner steel layers may contain 0.0001-0.0030% B. The steel sheets are manuf. by cladding, and are suitable for fire-resisting structures and automobiles.

120:113096a Repair welding of mold cores. Mikami, Yoryosi; Yamaguchi, Tsuneo (Nippon Steel Corp.; Harima Ceramic Co Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05,215,470 [93,215,470] (Cl. F27D1/16), 24 Aug. 1993, Appl. 92/38,433, 30 Jan. 1992; 5 pp. The method comprises mixing 0.1-10 wt. % of metal fiber (av. diam. 0.1-3 mm) with refractory material (e.g., magnesite, dolomite, spinel) injecting the mixt. into the gap between the mold core and furnace snout parts during repair welding. The welded parts show high adhesion and corrosion resistance.

120:113097b Steel for electrode wire in weld surfacing of cast iron. Rusakov, Vladimir A.; Nalivkin, Vladimir A. (Saratov Polytechnic Institute) U.S.S.R. SU 1,763,132 (Cl. B23K35/30), 1993.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許山題公開番号

特開平5-302179

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 28/02				
2/06				
18/32				

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-131892	(71)出願人	000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋一丁目15番1号
(22)山題日	平成4年(1992)4月24日	(72)発明者	古武 教晃 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(72)発明者	村沢 善之 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(72)発明者	津田 正太郎 東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
		(74)代理人	弁理士 伊澤 宏一郎

(54)【発明の名称】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の酸性置換めっき液

(57)【要約】

【目的】 亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面に接触させて重金属被覆を形成させる酸性置換めっき液を提供する。

【構成】 ニッケル、鉄、コバルトの重金属イオンのうちの1種または2種以上を金属換算で0.1~40g/l、りん酸イオンを1~100g/l、硫酸イオンを1~250g/l、有機酸を1~250g/lおよびテルル、アンチモン、錫、鉛の1種または2種以上の化合物を金属換算で0.001~20g/l含有し、PHを1~4.5に調整したことを特徴とする亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の酸性置換めっき液。

(2)

特開平5 302179

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル、鉄、コバルトの重金属イオンのうちの1種または2種以上を金属換算で0.1～40 g/l、りん酸イオンを1～100 g/l、硫酸イオンを1～250 g/l、有機酸を1～250 g/lおよびテルル、アンチモン、錫、鉛の1種または2種以上の化合物を金属換算で0.001～20 g/l含有し、PHを1～4.5に調整したことを特徴とする亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の酸性置換めっき液。

【請求項2】 有機酸がグリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、アスコルビン酸からなる群より選ばれる特許請求の範囲第1項記載の亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の酸性置換めっき液。

【請求項3】 さらに非化水素酸、ケイ非化水素酸を含む特許請求の範囲第1項記載の亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の酸性置換めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面に接触させることによって非常に優れた塗膜密着性を有する塗装下地用の重金属被覆を形成させることができ、かつ、初期性能を長期にわたり維持して連続使用が可能な酸性置換めっき液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、亜鉛または亜鉛系めっき鋼板に酸性水溶液、特にりん酸塩水溶液を使用して塗装下地被膜を形成し、その上に塗布する塗料または他の乾燥性被膜の密着性を向上させる方法は広く工業的に実施されている。このりん酸塩処理被膜が、適正な被膜量および結晶サイズをもつように管理されていれば満足すべき塗膜性能結果が得られる。しかし、これらの物理量を適正範囲に管理をするためには、めっきの種類、鋼板のラインスピードに応じて化成処理条件を変化させるだけでなく、処理液中に発生するスラッジを頻繁に除去する必要がある。

【0003】従来の溶融亜鉛めっき鋼板より亜鉛めっき層中の鉛量を減らした低鉛溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層中の結晶粒界およびめっき層と合金層との界面における鉛の偏析が回避され腐食防止に効果的であることが見出されたため、最近各種業界で幅広く採用されているが、従来の溶融亜鉛めっき鋼板とは異なり折り曲げ加工時にクラックが発生し難いので鋼板と塗膜の間に位置するりん酸塩被膜にせん断応力が集中することとなる。このため、りん酸塩被膜の覆集破壊が起り、その結果、塗膜剥離を起こしやすくなると言われている。

【0004】このようなことから、りん酸塩処理に代わって処理液組成の維持、管理が容易で、かつ多様なめっきの種類、ラインスピードの変化に追従でき、さらには処理廃液の公害上の問題が少なく等の利点をもつ、6価クロムと3価クロムを含む塗布型クロメート処理が塗装

2

下地処理として採用されつつある。しかし、そのクロメート被膜の塗膜密着性はりん酸塩被膜処理に比べて劣り、特に加工度の大きい折り曲げ圧着加工が施されると塗膜に剥離が生じ易い欠点があった。

【0005】このような塗布型クロメート被膜の剥離を生じ易いという欠点を改善して塗膜密着性を向上させるために、①特公昭43-12974号公報、②特公昭52-22618号公報、③特公昭52-43171号公報および④特開昭61-69978号公報等に、亜鉛または亜鉛系めっき鋼板にクロメート処理を行う前に、予め鋼板にNi、Co、Fe等による置換めっき処理を施すことによって、塗膜密着性を改善する方法が開示されている。

【0006】これら従来例のうちの、①の特公昭43-12974号公報に開示された技術は、クロメート処理に先立って、PH11以上のCo²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺を含む塩基性水溶液で亜鉛系めっき鋼板を処理する方法であるが、処理時間の経過に伴い処理液中に亜鉛イオンが増加しスラッジを多量に生成するため、これを除去する必要が生じ、作業性の面で問題があった。

【0007】また、従来例②の特公昭52-22618号公報および③の特公昭52-43171号公報に開示された技術は、クロメート処理に先立って、PH1.5前後のNi²⁺、Co²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺を含む酸性の溶液で亜鉛めっき鋼板を処理する方法であるが、いずれも無機酸として腐食性の塩酸を使用しているため、ムライニング等で被覆処理されたステンレス鋼製容器や配管を使用しないとそれらの方法の適用が困難であり、作業環境を悪くするという問題があった。

【0008】さらに、前記従来例④の特開昭61-69978号公報に開示された技術は、クロメート処理に先立ち低鉛溶融亜鉛めっき鋼板を予め、Fe、Co、Niを含む塩酸、硫酸、りん酸またはアルカリ水溶液のいずれかで処理する方法であるが、このうち、塩酸、硫酸またはアルカリ水溶液を用いる場合には、処理時間の経過に伴う亜鉛イオンの増加とPHの増加によりこれらの金属が析出し、凝くなる問題があった。一方、りん酸を用いる場合には、後述のように、そのPH緩衝能によってPHの増加を防ぎ、Fe、Ni、Coの析出が円滑に行なわれるものと思われるが、この点について従来例④の明細書中には何らの説明もない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述の従来例のクロメート処理に先立って、亜鉛めっき鋼板の表面にNi、Co、Fe等による置換めっき処理を施すと、塗膜密着性不良の問題に有効な対策となりうる。そこで亜鉛または亜鉛系めっき鋼板に対し、処理時間が経過して置換めっき液中に亜鉛イオンが増加してきても、スラッジが発生することなくNi、Co、Fe等の重金属を効率良く析出させ、かつ装置の腐食を殆ど生じない汎用性のある置

(3)

特開平5 302179

3

換めつき液が望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、前記従来例②の特公昭52-22618号公報および③の特公昭52-43171号公報に開示された酸性置換めつき液のスラッジ発生がなく長期にわたりその初期性能を維持する特性を利用することに着目した。さらに、これらの酸性置換めつき液は上述のように腐食性の塩酸を含むので、これを改善して容器或は配管に対する腐食性を低減させる必要がある。そこで、鋭意研究の結果、塩酸に替えてPHの緩衝機能をもつりん酸を使用して腐食性を低減させるとともに、テルル、アンチモン、錫、鉛の1種または2種以上を置換めつき液中に添加して、初期の効果を有効に持続させることに成功したものである。

【0011】すなわち、本発明はニッケル、鉄、コバルトの重金属イオンのうちの1種または2種以上を金属換算で0.1~40g/l、りん酸イオンを1~100g/l、硫酸イオンを1~250g/l、有機酸を1~250g/lおよびテルル、アンチモン、錫、鉛の1種または2種以上の化合物を金属換算で0.001~20g/l含有し、PHが1~4.5に調整された酸性置換めつき液を提供するものである。

【0012】

【作用】上記従来例②の特公昭52-22618号公報および③の特公昭52-43171号公報に開示された酸性置換めつき液は、PH調整を目的として塩酸、硫酸、弗化水素酸、ケイ弗化水素酸等の無機酸あるいはクエン酸、酢酸、蔞酸等の有機酸を含み、溶出してくる亜鉛イオンは上記無機酸と塩を形成するかあるいは有機酸が亜鉛イオンを錯化して溶存する。かかる酸性置換めつき液では亜鉛イオン濃度の増加によってPHが上昇しやすく置換めつき反応が低下してくる。その結果、めつき液を所望のPHに維持するため上記無機酸の添加量が多くなり、例えばステンレス鋼製のめつき液タンクあるいは配管等が腐食されやすくなる。そこで予め酸性置換めつき液中に、上に例示した無機酸とは異なり、PH緩衝機能をもつりん酸を添加しておく、亜鉛イオン濃度が増加してもPH変動が緩和され、遊離の上記無機酸イオン量を抑制できることを見出した。これによって、従来の酸性置換めつき液を前述のステンレス鋼容器或は配管等に対する腐食性の殆どない酸性置換めつき液とすることができたのである。

【0013】また、前記従来例に開示された酸性置換めつき液には亜鉛イオン量が増加してきても置換めつき能力が低下しないようにアンチモン、錫、鉛等の化合物を含有させているが、本発明の酸性置換めつき液にはテルルの化合物を含有させても初期置換めつき反応を長期にわたり維持し、めつき液の連続使用を可能ならしめることを見出した。

4

【0014】本発明の酸性置換めつき液は以下の成分を含有しなければならない。まず、ニッケル、鉄、コバルトのうちの1種または2種以上の重金属イオンを含むことが必要であるが、これらをめつき液中に供給するためには、これらの硫酸塩、りん酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物あるいは有機酸塩などを用いることが望ましい。硝酸塩は亜鉛溶解時にりん酸塩被膜を形成させるので好ましくなく、また塩化物は長期に使用した場合、塩素イオンが蓄積しめつき装置の腐食を起こす危険性があるものでこれも好ましくない。

【0015】めつき液に含有される重金属イオン量は金属換算で0.1~40g/lである。0.1g/l未満では析出する金属量が不十分であり所望の効果が得られない。一方、40g/lを超えると金属析出量は飽和し液の持ち出しによる経済的損失をもたらす。

【0016】次にりん酸イオンであるが、これはオルトリン酸を用いることが好ましい。めつき液中に含有されるりん酸はりん酸イオンとして1~100g/lである。1g/l未満ではPHが急激に上昇し成分バランスに影響をきたし、100g/lを超えるとPH緩衝能は飽和し亜鉛のエッチング量が多くなり析出効率は変わらず経済的でない。

【0017】硫酸イオンは硫酸から供給されるが、めつき液中に1~250g/l含有しなければならない。1g/l未満では溶解してくる亜鉛イオンを捕捉するのに不十分であり、250g/lを超えるとその効果は飽和し経済的でない。

【0018】また、有機酸としてはグリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、アスコルビン酸からなる群より1種または2種以上を1~250g/l含有しなければならない。有機酸量が1g/l未満では溶解してくる亜鉛を捕捉するのに不十分であるばかりでなくPH緩衝能も低下し、250g/lを超えるとその効果は飽和し経済的損失をもたらすのみである。

【0019】初期の置換めつき反応性を長期にわたり維持させるために、テルル、アンチモン、錫、鉛の化合物の1種または2種以上を処理液に添加するが、その含有量は金属換算で0.001~20g/lでなければならない。これらをめつき液中に供給するには、硫酸第一錫、酢酸第一錫、酒石酸アンチモンカリウム、酒石酸アンチモンナトリウム、蔞酸アンチモンカリウム、亜テルル酸カリウム、酢酸鉛、ケイ弗化鉛等の無機塩または有機塩の水溶性ないしは酸性液に可溶な化合物を使用するのが好ましい。これらの化合物が処理液中に添加される量が金属換算で0.001g/l未満では効率良く重金属を析出させることができず、一方20g/lを超えると析出量が過剰となりその制御が困難となる。

【0020】このような成分組成をもつ酸性置換めつき液のPHは1~4.5の範囲であるが、PHを維持する

(4)

特開平5-302179

5

ためにさらに弗化水素酸、ゲイ弗化水素酸をめっき液に添加してもよい。PH範囲を1~4.5に限定したのはPH1未満では過剰の無機酸を含有していることを意味し亜鉛エッチング量が多くなるばかりでなく塗膜腐食の問題を引き起こす危険性があるので好ましくなく、一方PH4.5を超えると亜鉛イオン量が増加してきた場合に置換めっき反応性が低下するので好ましくないからである。

【0021】酸性置換めっきを行なうには、亜鉛または亜鉛系めっき鋼板表面を噴霧、浸漬、陰布等によって酸性置換めっき液と接触させ、水洗後、乾燥すればよい。めっき液の温度は室温~80℃、処理時間は1分以内で充分であり、析出する重金属量として1~100mg/m²の範囲であれば塗装下地処理としての性能を満足させることができる。1mg/m²未満では塗膜の密着性向上に効果は認められず、100mg/m²を超えると塗膜密着性向上効果は飽和し経済的損失をもたらす。なお、乾燥は水分が飛ぶ程度で充分であり、板温として50~100℃の範囲が通常である。

【0022】本発明の置換めっき液は、純亜鉛、溶融亜鉛めっき、アルミニウムを合金成分として含む溶融亜鉛めっき、電気めっきした亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面に対して適用され、置換めっき処理された亜鉛または亜鉛系めっき鋼板は通常耐食性向上を目的として塗布型クロメート処理、それに引続き塗装が行われる。このような工程で表面処理された亜鉛または亜鉛系めっき鋼板表面には緻密なエッチング肌が付与されることによる

6

塗膜へのアンカー効果と、かつ析出した重金属と後処理のクロメート被膜との間で何らかのインタラクション効果(相互作用)が働きクロメート被膜が吸着固定化されることにより、亜鉛または亜鉛系めっき鋼板素地並びに塗膜との密着性が向上するものと考えられる。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例によってさらに詳しく説明する。なお、これらの実施例は本発明の説明のために記述するものであり、本発明を何ら限定するものではない。

【0024】[実施例1~3および比較例1~4]下記

(1)の供試試験板に、表1に示される本発明の実施例No.1~3および比較例No.1~3の各処理条件に従って置換めっきを施した。次いで置換めっき処理後の試験板および置換めっき処理が施されていない供試試験板(比較例No.4)に下記(3)~(6)の洗浄、乾燥、クロメート処理、塗装の処理をこの順で施した。そしてこれらの処理を施した供試試験板に対して、下記(7)、(8)の塗装板の折り曲げ試験および塗装板の耐食性試験を行った。表1には適用した置換めっき処理条件、供試試験板を連続加工処理して亜鉛を溶解させた処理液についての液中亜鉛イオン量とスラッジの発生の有無、置換めっき処理による重金属の析出量、塗装板の折り曲げ試験および塗装板の耐食性試験の結果を示した。

【0025】

【表1】

(5)

特開平5-302179

No	島 根 港 域 成											処理条件		腐食 の割合 試験板 の腐食 試験結果			
	造船加工時の成分組成 (g/l)																
	Zn	Ni	Pb	Co	PO ₄	SO ₄	有機物	その他	PH		処理 方法	温度 (℃)	時間 (分)				
1	0			0.4	1.5	10	1.5	Fe 0.25		2.4	スフ	50	12	8	5	異常なし	
	25			0.4	1.5	38	1.6	Fe 0.25		2.4	レー			8	5	異常なし	
	50			0.4	1.6	75	1.6	Fe 0.27		2.5				7	4	異常なし	
2	0	30			73	12	65	Sn 0.002		1.5				32	5	異常なし	
	15	30			74	28	64	Sb 0.003		1.5	塗装	60	10	31	5	異常なし	
	50	30			74	62	65	Sb 0.003		1.5				20	5	異常なし	
3	0		6.8		22	4.8	100	Sn 5.0		2.1				28	5	異常なし	
	15		6.7		21	27	105	Sn 1.1		2.0	塗装	35	5	28	5	異常なし	
	30		7.0		22	48	110	Sn 5.2		2.1				25	5	異常なし	
4	0		0.4			19	1.5	Fe 0.25		2.4	スフ	50	12	8	5	異常なし	
	5		0.4			25	1.5	Fe 0.25		2.8	レー			0.6	2	異常なし	
	10		0.4			30	1.6	Fe 0.26	有	2.9				0.2	1	異常なし	
5 (11)	0		2.7	2.4						13.3	スフ			28	5	異常なし	
	5		2.7	2.5						13.1	レー	70	30	10	4	異常なし	
	10		2.8	1.6					有	13.1				-	-	-	異常なし
6 (12)	0	5.0			48	6.5				1.4	スフ			10	4	異常なし	
	5	5.9			48	1.7				2.8	レー	50	8	0.4	1	異常なし	
	10	5.0			29	2.4				2.1				-	-	-	異常なし
7	腐蝕防止試験結果なし (クロムコート処理のみ)															1	異常なし

(11) 片公明43-12574号公明 実験例 1. (12) 片公明43-12574号公明 実験例 2

【0026】(1) 供試試験板：溶融亜鉛めっき鋼板、
ミニマイズドスパンダルの無塗油板

板厚0.35mm、目付量90g/m²

(2) 直めめっき処理：表1に示した。

(3) 洗浄：水道水により10秒間スプレー洗浄した。

【0027】(4) 乾燥：ドライヤーにより乾燥。

(5) クロメート処理：塗布型クロメート液(Cr⁶⁺・
4%, Cr³⁺・2%, SiO₂・9%を含む水分散液)をロールコート法によりクロム付着量目標値
60mg/m²で塗布した後、150℃の熱風乾燥炉で
最高到達板温60℃で乾燥した。

【0028】(6) 塗装：裏面用アルキッド塗料をパー
コート法で乾燥塗膜厚6μmで塗装した後、300℃の
熱風乾燥炉で最高到達板温210℃で焼付乾燥した。

(7) 塗装板の折り曲げ試験：JIS-G-3312の*50

* 着色亜鉛鉄板の試験法に準じて、各供試試験板に対し2
0℃における折り曲げ内側間隔板2枚の2T折り曲げ試
験を行い、テープ剥離後の剥離状態を下記判定基準で評
価した。

5：異常なし

4：亀裂のみ、および剥離面積5%未満

3：剥離面積5%～25%未満

2：剥離面積25%～50%未満

1：剥離面積50%以上

【0029】(8) 塗装板の耐食性試験：各供試試験板
から70×150mmの試験板を切り出し、JIS-Z
-2371に規定された塩水噴霧試験を実施し500時
間後の塗装板表面に発生したブリストアをASTM (Am
erican Society for Testing Materials) 規格に準じて
判定した。

(6)

特開平5-302179

9

10

【0030】〔実施例4～6および比較例5～8〕下記(1)の供試試験板に、表2に示される本発明の実施例No. 4～6および比較例No. 5～6の各処理条件に従って置換めっき処理を施した。次いで置換めっき処理後の試験板又は置換めっき処理が施されていない供試試験板(比較例No. 8)に下記(3)～(6)の洗浄、乾燥、クロメート処理、塗装をこの順で施した。また比較例No. 7としてりん酸亜鉛処理後塗装を行い、各供試試験板に対して下記からなる塗装板の折り曲げ試験を*

* 上記塗装板のエッジクリーブ試験を行った。表2には適用した置換めっき処理条件、供試試験板を連続加工処理して亜鉛を溶解させた処理液についての液中亜鉛イオン量とスラッジの発生の有無、置換めっき処理による重金属の新出量、塗装板の折り曲げ試験および塗装板のエッジクリーブ試験の結果を示した。

【0031】

【表2】

No	処理液の組成成分量 (g/l)										処理液中の亜鉛イオン量 (mg/l)	処理液中のスラッジ発生有無	処理条件			重金属新出量 (μg/l)	塗装板の折り曲げ試験結果 (1/2)	塗装板のエッジクリーブ試験結果 (mm)	
	塗装板の組成成分量 (g/l)												処理方法	温度 (°C)	時間 (分)				
	処理液の組成成分量 (g/l)																		
	Zn	Ni	Fe	Co	PO ₄	SO ₄	有機物	その他	PH										
4	0	4.5		2.0	5.1	0.2	10	Sn 10.0	2.0	2.0	無				45	8	45	5	7
	25	4.5		2.1	5.1	4.1	11	Sn 10.0	2.0	2.0	↑								
	50	4.0		2.1	5.1	7.0	11	Sn 11.0	2.0	2.0	↑								
5	0		15		11	63	100	Pb 15.0 F 1.0	1.4	1.4	↑						75	5	6
	50		35		12	160	101	Pb 15.2 F 1.0	1.4	1.4	↑						75	5	5
	100		35		11	210	98	Pb 16.2 F 1.5	0.4	0.4	↑						74	5	6
6	0	9.0			39	1.9	0	Fe 1.2	3.0	3.0	↑						16	5	7
	25	9.0			37	18	0	Fe 1.2	2.0	2.0	↑						18	5	7
	50	10.0			37	12	0	Fe 1.2	4.0	4.0	↑						18	4	8
6	0	4.5		2.0	5.1	1.0	10	NO ₃ 9.0	2.0	2.0	↑						19	5	8
	5	4.5		2.0	5.1	2.0	0	NO ₃ 9.0	2.5	2.5	↑						15 (81)	2	5
	0		15		11	60	100	F 1.0	0.4	0.4	↑						20	5	6
6	10		14		11	62	98	F 1.0	1.0	1.0	↑						5	4	0
	25		14		12	64	101	F 1.7	1.0	1.0	↑						0.1	1	15
	7																-	1	5
8																	-	1	10

りん酸亜鉛処理液 (りん酸亜鉛濃度: g/l)

亜鉛めっき処理液なし (クロム酸処理液のみ)

(9)りん酸亜鉛処理後塗装

りん酸亜鉛処理後塗装 (クロメート処理のみ)

【0032】(1) 供試試験板：極低鉛溶融亜鉛めっき鋼板 (めっき浴中のPb量0.003%)、無塗油板、板厚0.4mm、目付量125g/m²

(2) 置換めっき処理：表2に示した。

(3) 洗浄：水道水により10秒間スプレー洗浄した。※50

※【0033】(4) 乾燥：ドライヤーにより乾燥。

(5) クロメート処理：塩布型クロメート液 (Cr⁶⁺・・・3%, Cr³⁺・・・2%, SiO₂・・・7%, 樹脂・・・0.5%を含有する水分散液) をロールコート法によりクロム付着量目標値70mg/m²で塗布した後、15

(7)

特開平5-302179

11

0℃の熱風乾燥炉で最高到達板温60℃で乾燥した。

(6) 塗装: エポキシ系プライマーをバーコート法で乾燥塗膜厚5μmで塗装した後、300℃の熱風乾燥炉で最高到達板温195℃で焼付乾燥し、次いでポリエステル系トップコートを乾燥塗膜厚12μmで塗装した後、300℃の熱風乾燥炉で最高到達板温220℃で焼付乾燥した。

【0034】(7) 塗装板の折り曲げ試験: JIS-C-3312の着色亜鉛鉄板の試験法に準じて、各供試試験板に対し20℃における折り曲げ内側間隔板1枚の10 T折り曲げ試験を行い、テープ剥離後の剥離状態を下記判定基準で評価した。

5: 異常なし

4: 亀裂のみ、および剥離面積5%未満

3: 剥離面積5%~25%未満

2: 剥離面積25%~50%未満

1: 剥離面積50%以上

【0035】(8) 塗装板のエッジクリープ試験: 各供試試験板から70×150mmの試験板を両端面にバリが出るように切り出し、JIS-Z-2371に規定さ

12

れた塩水噴霧試験を実施し1000時間後の端面からの最大クリープ幅(mm)を両サイド測定しこれらの平均値で記載した。

【0036】[実施例7~9および比較例9~11]下記(1)の供試試験板に、表3に示される本発明の実施例No. 7~9と比較例No. 9~10の各処理条件に従って置換めっき処理を施した。次いで置換めっき処理後の試験板又は置換めっき処理が施されていない供試試験板(比較例No. 11)に下記(2)~(9)の脱脂、洗浄、乾燥、クロメート処理、塗装の工程をこの順で施した。そしてこれらの処理を施した供試試験板に対して下記(10)、(11)の塗装板の密着性試験および塗装板の耐食性試験を行った。そして表3には適用した置換めっき処理条件、供試試験板を連続加工処理して亜鉛を溶解させた処理液についての液中亜鉛イオン量とスラッジの発生の有無、置換めっき処理による重金属の析出量、塗装板の密着性試験および塗装板の耐食性試験の結果を示した。

【0037】

【表3】

(8)

特開平5-302179

No	局 用 腐 蝕 試 液											処理液中のフッ素の含有率	処理条件			重量減少量 (mg/cm ²)	密着性の試験		試験板の寸法 (mm)
	濃縮加工時の処理成分量 (g/l)												温度 (°C)	時間 (分)	試験板の寸法 (mm)		試験板の寸法 (mm)		
	Zn	Ni	P	Co	PO ₄	SO ₄	有機酸	その他										pH	
								その他	その他	その他	その他								
7	0		1.0	0.4	2.8	18	4	50	4.7	3.0	15	60	10	スプレー	15	15	15	0.2	
	25		1.0	0.4	2.8	37	5	50	4.6	3.1	14	60	10	スプレー	14	14	14	0.2	
	50		0.8	0.4	2.8	73	5	50	4.6	3.0	14	60	10	スプレー	14	14	14	0.2	
8	0	3.1			3.1	5.1	50	Sn 0.010	2.5	2.5	24	60	15	スプレー	24	24	24	0.2	
	25	3.1			5.0	32	51	Sn 0.009	2.5	2.5	36	60	15	スプレー	36	36	36	0.2	
	30	3.2			5.2	89	51	Sn 0.009	2.5	2.5	37	60	15	スプレー	37	37	37	0.2	
9	0	25			47	64	210	Te 0.015 F 1.9	1.2	1.2	21	60	5	スプレー	21	21	21	0.5	
	50	35			48	101	204	Te 0.015 F 1.9	1.2	1.2	25	60	5	スプレー	25	25	25	0.2	
	100	35			45	115	209	Te 0.017 F 1.8	1.2	1.2	25	60	5	スプレー	25	25	25	0.5	
10	0		1.0	0.4	2.8	19		50	4.7	3.2	14	60	10	スプレー	14	14	14	0.2	
	10		1.0	0.4	2.8	27		50	4.7	3.2	8	60	10	スプレー	8	8	8	0.2	
	25		1.0	0.4	2.8	35		50	4.6	5.0	0.3	60	10	スプレー	0.3	0.3	0.3	1.0	
11	0		1.8	0.4	2.8	19	4			3.0	12	60	30	スプレー	12	12	12	0.2	
	5		1.8	0.4	2.8	22	4			3.0	0.5	60	30	スプレー	0.5	0.5	0.5	1.0	
12																		1.5	

【0038】(1) 供試試験板: 電気亜鉛めっき鋼板、塗油板、板厚0.8mm、目付量20g/m²

(2) 脱脂: 日本パーカライジング社製アルカリ脱脂剤CL-N364S、2%水溶液で温度60℃、スプレー30秒行った。

(3) 洗浄: 水道水による10秒間のスプレー洗浄をした。

【0039】(4) ロール絞り:

(5) 置換めっき処理: 表3に示した。

(6) 洗浄: 水道水により10秒間スプレー洗浄した。

(7) 乾燥: ドライヤーにより乾燥。

【0040】(8) クロメート処理: 塗布型クロメート*50

*液 (Cr⁶⁺...2%, Cr³⁺...1%を含有する水溶液) をロールコート法によりクロム付着量目録値50mg/m²で塗布した後、250℃の熱風乾燥炉で最高到達板温150℃で乾燥した。

(9) 塗装: 焼付型メタリカルキッド塗料をバーコート法で乾燥塗膜厚25μmで塗装した後、板温140℃で20分焼付乾燥した。

【0041】(10) 塗装板の密着性試験:

① ギパン目試験

各供試試験板に対し1mm平方のマスを素地金属まで達するようにカッターで切込み、テープ剥離後の塗膜の剥離程度を観察した。

(9)

特開平5-302179

15

②エリクセン試験

各供試試験板に対しエリクセン押出機により6mm押出し、テープ剥離後の塗膜の剥離程度を観察した。上記項目の塗装板の密着性は塗膜の剥離程度によって次の4段階に分けて評価した。

◎：塗膜剥離0%

○：塗膜剥離10%未満

△：塗膜剥離10%～30%未満

×：塗膜剥離30%以上

【0042】(11)塗装板の耐食性：各供試試験板から70～150mmの試験板を切り出し、塗膜に本地金属まで達するキズをカッターで入れ、塩水噴霧試験を200時間行った後、テープ剥離を行いキズからの最大片側剥離幅(mm)を測定した。

【0043】表1から明らかなように、置換めっき液中にりん酸イオンを含有しない比較例No. 1は溶出亜鉛イオンの増加に従いPHが上昇するため、重金属の析出量が少なくなり塗装板の折り曲げ密着性が低下した。また、比較例No. 2～3は溶出亜鉛イオン量の増加によってスラッジが発生した。さらに置換めっき処理されていない比較例No. 4は塗装板の密着性が劣るのに対し、本発明の実施例No. 1～3は溶出亜鉛イオン量が増加してもスラッジが発生せず、かつ長期にわたってその初期性能を維持できた。

【0044】表2から明らかなように、極低鉛溶融亜鉛めっき鋼板に対してはりん酸亜鉛被膜が形成される比較例No. 5, 7は塗装板の折り曲げ密着性が劣った。ま

16

た硫酸が添加されてなく、かつテルル、アンチモン、錫、鉛等の化合物が含まれていない比較例No. 6は溶出亜鉛イオン量の増加に従い重金属の置換析出性が低下しスラッジが発生した。さらに置換めっき処理されていない比較例No. 8は塗装板の折り曲げ密着性およびエッジクリープ性が劣るのに対し、本発明の実施例No. 4～6は亜鉛イオンが溶解してきてもりん酸塩被膜が形成されずその初期性能を長期にわたって維持できた。

【0045】表3から明かなように、有機酸の添加されていない比較例No. 9は溶出亜鉛イオン量の増加に従いPHが上昇するため重金属の析出量が少なくなると共にスラッジが発生した。また、テルル、アンチモン、錫、鉛等の化合物が添加されていない比較例No. 10は僅かな亜鉛イオン量のときでも重金属の析出量が低下し塗装板の密着性が低下した。さらに、置換めっき処理されていない比較例No. 11は塗装板の密着性および耐食性が劣るのに対し、本発明の実施例No. 7～9は長期にわたってその初期性能を維持した。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の酸性置換めっき液は、塗装下地処理として適用したとき優れた塗装板の密着性および耐食性が得られると共に、置換めっき液の初期性能を長期にわたり維持し連続使用可能とすることができ、さらに装置の腐食がほとんどなく、その工業的価値は大きいものである。